

不同类型氢氧化镁阻燃剂填充聚丙烯 (PP) 复合材料力学性能研究

姬连敏^{1,2}, 李丽娟¹, 孙秋菊³, 陈大福¹, 聂峰¹, 曾忠民¹, 宋富根¹, 刘志启¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2 中国科学院研究生院, 北京 100039;
3 沈阳师范大学化学与生命科学学院, 辽宁 沈阳 110034)

摘要:研究了普通氢氧化镁 (MH)、六角片状 MH 和硬脂酸改性 MH 分别填充聚丙烯 (PP) 复合材料的性能。用 FTIR、SEM 和 TG 对上述 3 种类型 MH 及其复合材料的结构和形貌进行了分析。试验结果表明: 相比普通 MH、六角片状 MH 和硬脂酸改性后的 MH 有效降低了表面极性, 大大降低了对复合材料的力学性能的影响, 显著提高了复合材料的热稳定性; 4% SA 改性 MH 比 6% SA 改性 MH 填充 PP 界面相容性好, 对复合材料力学性能的影响小。硬脂酸湿法表面处理氢氧化镁改性的最佳条件为: 硬脂酸用量 4%, 处理温度 85~90℃, 处理时间 60 min, 料浆浓度 10%。

关键词: 氢氧化镁; 硬脂酸; 聚丙烯; 力学性能

中图分类号: TQ132.2

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2009)04-0046-07

引言

氢氧化镁 (MH) 作为添加型无机阻燃剂, 具有阻燃抑烟、热稳定性高、无毒等特点, 可广泛应用于聚氯乙烯、聚丙烯、高抗冲聚苯乙烯、ABS 材料及橡胶等行业。常规方法生产的普通型 MH 形状不规则、粒径分布宽、比表面积大、易于团聚, 将普通型氢氧化镁直接添加到高聚物中时, 分散性及相容性均较差, 影响复合材料的加工性能。由此, 对传统的氢氧化镁阻燃剂进行改性已成为热门的研究课题^[1-3]。

对普通型 MH 改性包括形貌的改变和表面极性的改变。形貌改变主要是将普通型 MH 经过特殊处理后, 改变其微观结构形态, 以降低晶体的微观应力和表面极性, 消除二次团聚现象, 制备出形貌规则、粒径均一、比表面积较小的高分散高纯超细氢氧化镁阻燃剂^[4]。报道较多

的是六角片状氢氧化镁阻燃剂^[5-8], 该类阻燃剂添加至树脂材料中, 分散性好, 韧性佳, 具有补强性, 从而提高材料的绕曲强度和延展性。

MH 表面改性则是通过表面活性剂的处理, 改变表面极性, 降低其表面能, 使之趋近于聚合物的表面能数值。国内公开报道的表面改性剂有硬脂酸、硬脂酸盐 (硬脂酸锌、硬脂酸钠等)、油酸钠、十二烷基苯磺酸钠、硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂等。其中最常用是硬脂酸, 它价格低廉, 成本低, 是企业首选的表面改性剂。关于使用硬脂酸改性 MH 的报道^[9-12] 很多, 其作用机理是依靠硬脂酸的羧基 (-COOH) 与无机填料表面的碱性基团发生作用, 生成硬脂酸盐停留在无机粒子表面, 起到表面改性的作用^[11, 14]; 而疏水基伸向溶剂, 产生空间位阻效应, 改善了粒子在有机溶剂中的分散状况^[15]。

本文通过红外光谱 (FTIR)、电子扫描显微镜 (SEM)、热分析仪 (TG) 以及材料力学性能测

收稿日期: 2008-11-14; 修回日期: 2009-07-03

基金项目: 中国科学院科技支青资助项目 (ZQ-2006-01); 青海省科技厅资助项目 (2005-G-165)

作者简介: 姬连敏 (1982-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为无机材料。

通信作者: 李丽娟。E-mail: Lili@sl.ac.cn

定等方法对普通型、六角片状以及硬脂酸改性过的 3 种类型氢氧化镁的微观形貌和填充到聚丙烯 (PP) 材料中分散状况、对复合材料力学性能及热稳定性的影响进行了对比研究, 前人对此 3 种类型 PP/MH 复合材料的性能进行对比研究的公开报道较少。

1 实验

1.1 主要原料

聚丙烯 (PP) 粒料 (1947 型), 熔体流动速率 28 g/10 min 北京燕化石油化工公司生产; 普通 MH 与六角片状 MH 青海昆仑镁盐公司生产; 硬脂酸 (SA) 和抗氧剂 1010 为市售。

1.2 试样制备

1) 硬脂酸改性 MH 的制备。将普通型氢氧化镁配成 10% 料浆, 于 85 ~ 90 °C 下加入硬脂酸处理一定时间后冷至室温, 真空抽滤, 水洗, 110 °C 干燥, 冷至室温后进行研磨, 过筛 (100 目) 即为成品。

2) PP/MH 复合材料的制备。使用前, 聚丙烯 120 °C 下干燥 8 h; 普通 MH 六角片状 MH 在 110 °C 下干燥 10 h; 将干燥过的 PP 分别与普通 MH 六角片状 MH 和 SA 改性的 MH 及其它助剂按一定比例添加到密炼机中, 在 180 °C、30 r/min 混炼一定时间后硫化机上压片并冲压成 2 mm 厚的哑铃型标准样条。

1.3 性能测试

1) 红外光谱分析。普通 MH 六角片状 MH 和硬脂酸改性的 MH 均采用 NEXUS 型傅立叶红外光谱仪 (美国热电公司) 进行分析, KB 压片。

2) 扫描电镜分析。普通 MH 六角片状 MH 和硬脂酸改性 MH 及其复合材料的微观形貌均在 JSM-5610LV 型低真空激光扫描电子显微镜 (日本 JEOL 公司) 下进行测定, 粉体样品和复合材料样品断面均经过喷金处理。

3) 热分析。普通 MH 六角片状 MH 和硬脂酸改性的 MH 塑料 PP 及其复合材料均采用 SDT Q600 型热分析仪 (美国 TA 公司) 测定, 容

器为刚玉坩埚, 高纯氩气保护, 加热速率 10 °C/min

4) 力学性能分析。拉伸强度与断裂伸长率的测定均按照国家标准 GB/T 1040.2-2006 在 Sun 1000 分析仪器 (北京纳克分析仪器公司) 上进行, 拉伸速度为 100 mm/min

2 结果与讨论

2.1 改性前后 MH 的结构分析

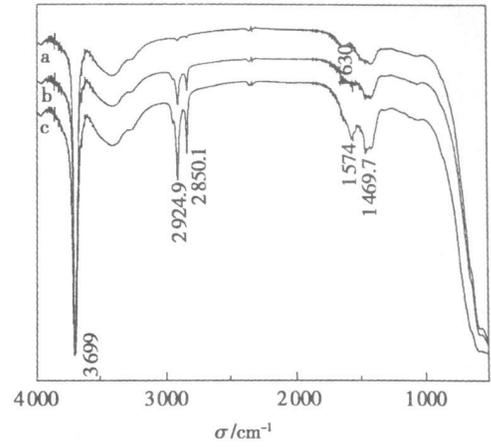


图 1 MH 粉体改性前后的红外光谱图: a) 改性前; b) 4% 硬脂酸改性; c) 6% 硬脂酸改性
Fig. 1 Infrared spectra of modified and unmodified magnesium hydroxide: a) unmodified b) 4% stearic acid modified c) 6% stearic acid modified

MH 粉体改性前后的红外光谱图如图 1, 3 条图谱对比可看出, 3 699 cm⁻¹ 处为 MH 中缔合 OH 的特征吸收峰; 1 630 cm⁻¹ 处为结晶水的吸收峰, 这表明 MH 粉体中含有少量的水分; 改性后的 MH 在 2 925 cm⁻¹、2 850 cm⁻¹ 处出现了 CH₃ 的不对称伸缩振动和 CH₂ 对称伸缩振动的吸收峰, 并且曲线 c 的吸收峰比曲线 b 更明显, 这表明 6% SA 改性的 MH 比 4% SA 改性的 MH 所吸附的 SA 量多; 在 1 470 cm⁻¹ 处也出现甲基、亚甲基有机官能团的吸收峰。值得注意的是, 在曲线 b 中 1 574 cm⁻¹ 处出现硬脂酸盐中所含羧酸根阴离子 (CH₃ (CH₂)₁₆ COO⁻) 的 C=O 键不对称伸缩振动^[12-13], 且曲线 c 的吸收峰较曲线 b 更明显。这表明硬脂酸分子在氢氧化镁表

面发生键合吸附,形成了新的化学键,氢氧化镁表面被有机化;此外,6% SA改性的 MH明显比4% SA改性的 MH所吸附的 SA量多。

2.2 三种类型 MH的形貌观察

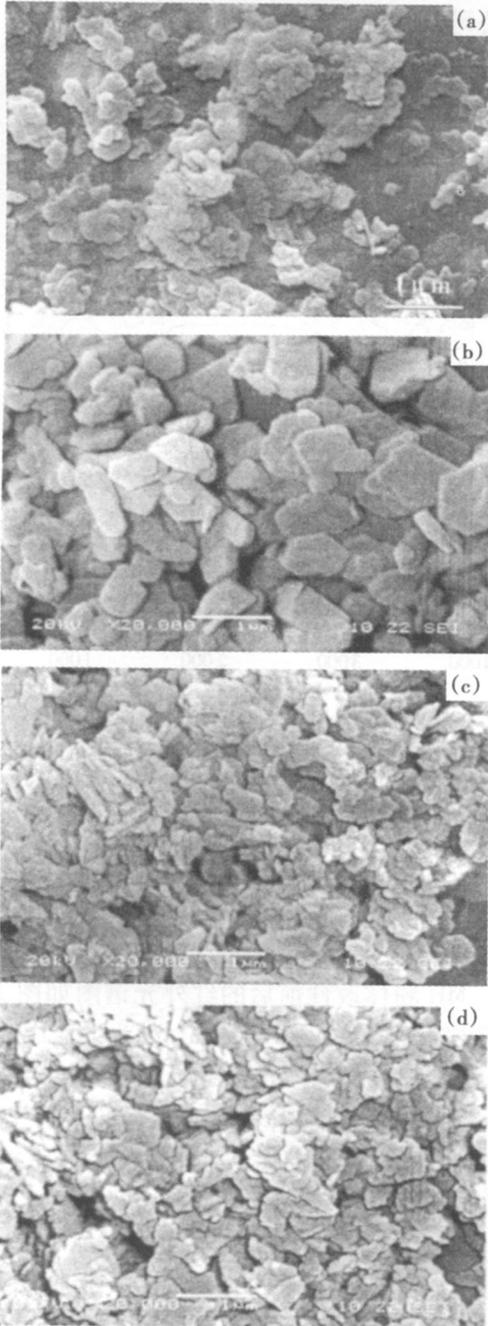


图 2 不同类型 MH粉体的 SEM照片: a)普通 MH b)六角片状; c)4%硬脂酸改性; d)6%硬脂酸改性 (×20 000)

Fig 2 SEM micrographs of different MH: a) common b) hexagonal c) 4% stearic acid modified d) 6% stearic acid modified

对 MH粉体进行改性或表面处理的目的在于降低其表面能,提高粉体在干燥状态下的分散性。我们对 3种类型的 MH进行了 SEM观察,比较了普通 MH经过改形和表面改性处理后其粉体在干燥状态下的分散性。由图 2(a)可看出,普通 MH粉体发生较严重的团聚现象,几乎没有单体 MH颗粒的存在。这是由于 MH的粒径小,比表面积大,比表面能高,因而容易吸附周围其它颗粒产生团聚来降低表面能,使单体 MH颗粒不能在干态下稳定存在^[3]。由图 2(b)可以看出,六角片状 MH的形貌较规则,分散性比普通 MH有着明显的改善。由图 2(c)和(d)可看出,硬脂酸表面改性后的 MH粉体的分散性得以改善,避免了团聚现象的发生。(d)中 6%硬脂酸改性的 MH的分散性比(c)图中 4%硬脂酸改性的 MH的分散性较差,存在少量颗粒吸附现象,这是因为硬脂酸作为表面活性剂时,亲水基吸附在无机粒子的表面,疏水基伸向溶剂,产生空间位阻效应,改善了粒子在有机溶剂中的分散性;当加入的表面活性剂大于临界胶束浓度(CMC)时,粒子又具有亲水性^[15]。硬脂酸质量分数达到 6%时,改性后的 MH粉体中可能存在过量的游离硬脂酸分子,使部分 MH粒子又具有亲水性,极易吸附周围的粒子,发生局部团聚现象。

2.3 3种 PP/MH复合材料的形貌观察

为了了解普通 MH与其经过改形和表面改性处理后在 PP中的分散情况,将 3种类型 MH粉体分别添加到 PP复合材料中,就拉伸断面进行了 SEM观察。由图 3(a)可看出,普通 MH在 PP中的分散性较差, MH填料表面较清晰,树脂附着少,这表明普通 MH填料与聚合物 PP基体界面黏结不良,形成了分层或剥离现象,导致材料力学性能的降低。由图 3(b)和(c)可以看出,六角片状 MH与 4% SA改性 MH的粒子被 PP树脂很好地浸润,填料表面与树脂表面获得良好的界面黏结,并且在 PP树脂中的分散较均匀,这表明改变形貌后的六角片状和硬脂酸改性剂表面处理均改善了 MH的分散性和相容性,增强了界面作用,避免了团聚现象的发生。

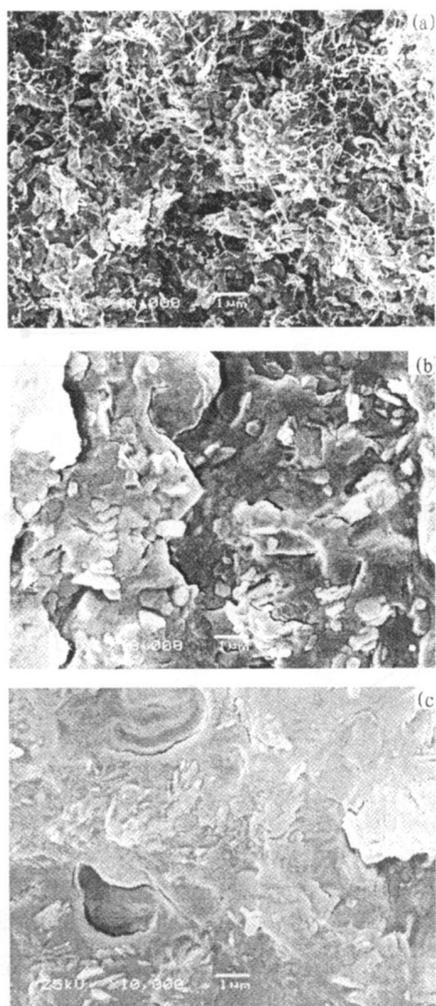


图 3 3 种类型 PP/MH 断面的 SEM 照片: a) PP 普通 MH; b) PP/六角 MH; c) PP/4% SA(反应时间为 60 min)改性 MH($\times 10\ 000$)

Fig 3 SEM micrographs of three types of PP/MH featured surface: a) PP/common MH; b) PP/hexagonal MH; c) PP/4% SA(60 min reactive time) modified MH

2.4 PP/MA 复合材料的力学性能

质量分数为 4% 的硬脂酸表面改性氢氧化镁, 改性时间分别为 30 min 、 45 min 、 60 min (1 h), 分别以 30、40、50、60 份填充到 100 份聚丙烯, 经拉伸试验机测试复合材料的拉伸强度和断裂伸长率, 结果见图 4。由图 4(a)可以看出, 随着 MH 添加量的增加, PP/MA 复合材料的拉伸强度呈下降趋势, 当 MH 添加量大于 50 份时, 其下降幅度减小; 在同一添加量下, 改性时间增长, 拉伸强度提高。由图 4(b)可看出, 随着

MH 添加量的增加, PP/MA 复合材料的断裂伸长率呈下降趋势, 当 MH 添加量大于 50 份时, 其下降趋势趋于平缓, 基本保持不变; 当改性时间增长, PP/MA 复合材料的断裂伸长率均有提高。比较图 4(a)和 (b)可以看出, 改性时间为 60 min 时, 4% SA 改性 MH 填充到 PP 中, 其分散性较好, 与 PP 的相容性佳, 对其复合材料力学性能的不良影响变小, 说明硬脂酸表面活化氢氧化镁的最佳改性时间为 60 min 。

4 种不同类型的 MH 添加到聚丙烯 (PP) 中, 对复合材料力学性能的影响如图 5 所示。由图 5(a)可以看出, PP/MH 复合材料的拉伸强度均随 MH 添加量的增加而降低, 其下降趋势分阶段下降, 开始较缓慢, 随后急剧下降。由图 5(b)可以看出, PP/MH 复合材料的断裂伸长率随 MH 添加量的增加而急剧降低, 当 MH 添加量达 50 份时, 出现平稳下降趋势。由图 5(a)和 (b)均可以看出, 相同 MH 添加量时, PP/六角片状 MH 复合材料的拉伸强度及断裂伸长率最大, PP 普通 MH 的断裂伸长率最低; 4% SA 改性 PP 比 6% SA 改性材料的拉伸强度大, 而断裂伸长率略有增加。这表明: 1) 六角片状 MH 在 PP 中分散性较均匀, 与 PP 的相容性好, 这是因为六边形的片状粒子在流动方向上排列成行, 在加工过程中起到润滑作用^[15], 并且可以减少在共混过程中的摩擦, 改善了材料的加工流变性, 从而降低了对复合材料的力学性能的不良影响。2) 硬脂酸改性的 MH 较普通 MH 的力学性能明显改善, 这是因为硬脂酸改性生成的硬脂酸镁, 可作为塑料稳定剂及润滑剂, 在 MH 粒子表面形成单分子层, 同时在 MH 与 PP 共混物相间起“桥联”作用, 从而提高相间黏结力, 改善共混物性能。3) 4% SA 改性 MH 比 6% SA 改性 MH 在 PP 中的分散性和界面相容性好, 这是因为硬脂酸质量分数为 6% 时, 过量的硬脂酸分子, 在氢氧化镁表面发生多层物理吸附, 填充到 PP 中, 多余的硬脂酸和硬脂酸镁由于摩擦作为小分子脱落于高分子材料基质中, 小分子浸入界面使基体与填料间的摩擦因数减小, 界面传递应力的能力减弱, 故而强度下降, 复合材料的力学性能减弱^[15], 这与扫描电镜的结果是一致的。

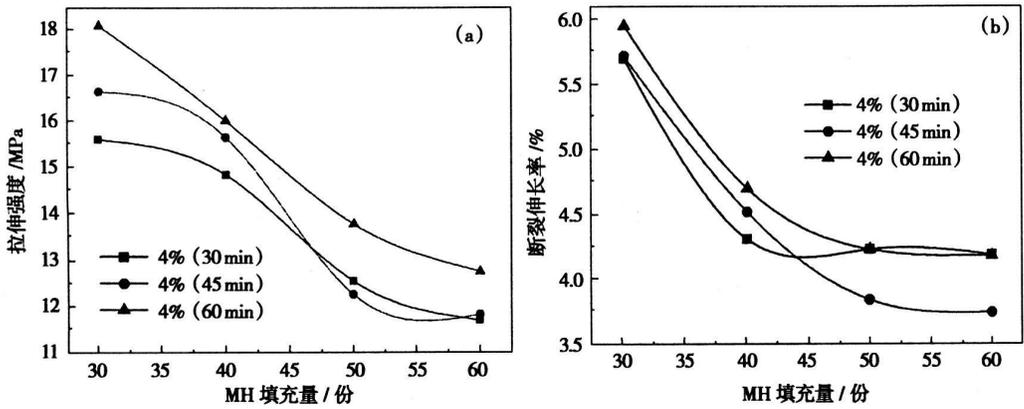


图 4 不同改性时间下 4% SA 改性 MH 粉体添加量对复合材料力学性能的影响

Fig. 4 Effect on the mechanical properties of the composites modified by 4% stearic acid under different time

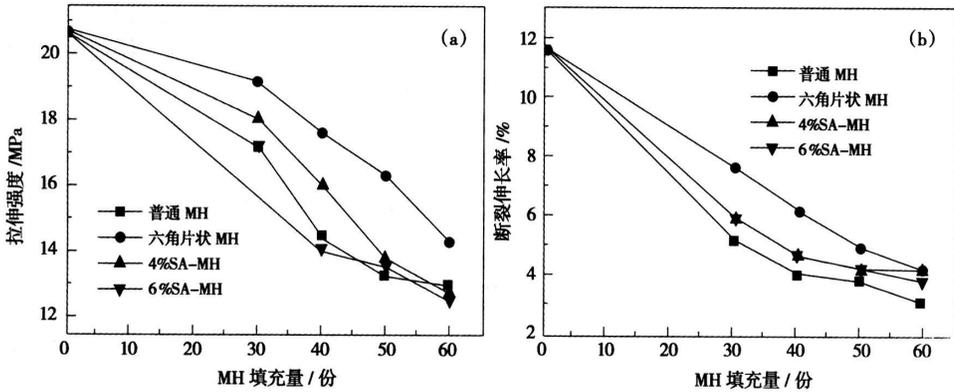


图 5 MH 粉体添加量及其类型对复合材料力学性能的影响

Fig. 5 Effect on the mechanical properties of the composites modified by varying MH content and types

2.5 MH 及 PP/MH 复合材料的热稳定

3 种类型 MH 的热稳定性及 PP/MH 的热稳定性的变化情况如图 6 所示。由图 6 (a) 和 (b) 可以看出, 六角片状 MH 比普通 MH 的分解温度略高一点, 分别为 371.3 °C 和 364.8 °C。4% SA 改性 MH 曲线在室温 ~ 800 °C 的区间内存在两个明显的失重峰, 在图 6 (b) 中 DTA 曲线中 263.3 ~ 412.6 °C 温度范围内存在一个明显的放热峰, 失重为 27.37%, 主要是 MH 失水成 MgO 与理论失重值 30.8%^[16] 的偏差为 3.43%, 说明硬脂酸与 MH 发生化学反应, 转化成了硬脂酸镁。此温度范围内出现两个放热峰值, 第 1 个放热峰的分解温度为 336.7 °C, 主

要是 MH 受热分解^[17]。第 2 个放热峰的分解温度为 364.4 °C, 根据硬脂酸的 TG-DTA 曲线^[18], 硬脂酸在高于 160 °C 时开始分解, 在 360 ~ 380 °C 温度范围内有一个较宽的放热峰; 这表明是 MH 表面吸附的硬脂酸受热分解, 从而导致出现两个峰值, 也说明了部分硬脂酸在 MH 粒子表面形成物理吸附。414.6 ~ 517.6 °C 有一中等强度的放热峰, 分解温度为 475.2 °C, 失重 6.31%, 这主要是改性后生成的硬脂酸镁的分解, 说明部分硬脂酸与 MH 表面化学作用, 因此, 说明硬脂酸在 MH 表面既有化学改性又存在物理吸附。由图 6 (c) 和 (d) 可看出^[19], 纯 PP 聚合物及 PP/MH 复合物达到 500 °C 时就分解结束, 纯 PP 聚合物几乎没有剩余, 而

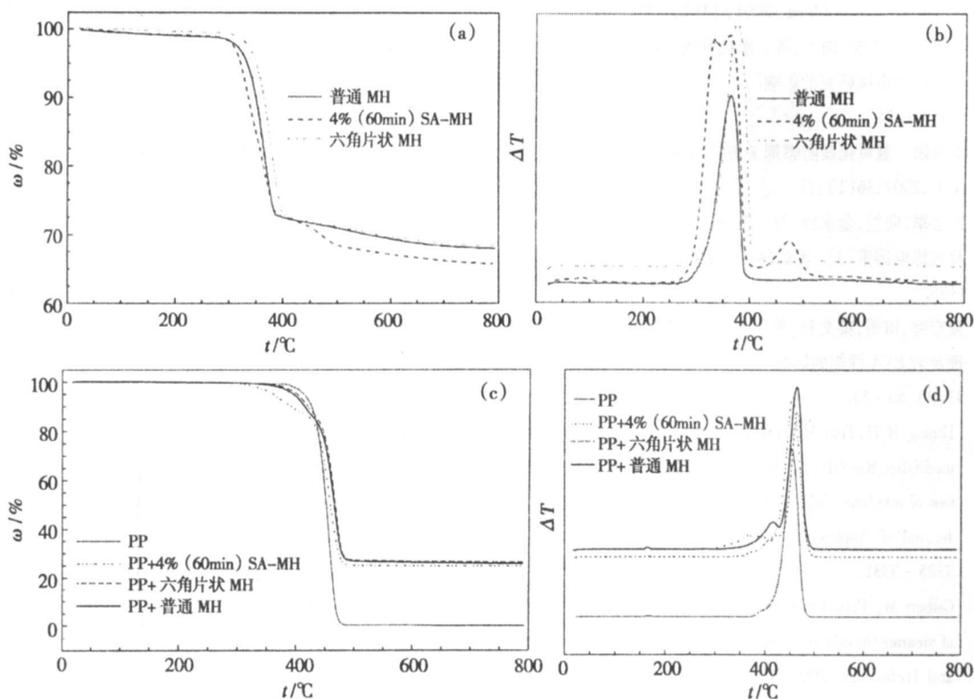


图 6 MH 粉体及 PP/MH 复合材料的 TG-DTA 图

Fig 6 TG-DTA curves of magnesium hydroxide powders and PP/MH composites

PP/MH 复合物分解尚剩余约 25%；纯 PP 聚合物的热分解只有一步过程，在 372.3~494.4 °C 时有一个失重峰；而 PP/MH 复合物的热分解均有两步过程，表现在 TG 曲线中均有两个失重峰，前一峰主要是 MH 受热分解。另外，同一温度下可显著地观察到 PP/MH 复合物比纯 PP 聚合物的分解较少，PP 六角片状 MH 复合物均比 PP 普通 MH 或 PP/4% SA-MH 的材料分解略少，而 PP 普通 MH 比 PP/4% SA-MH 复合物分解略少。这表明 MH 粉体的加入增加了 PP/MH 复合材料的热稳定性，其中六角片状 MH 对 PP/MH 复合材料的热稳定性最有利，硬脂酸改性 MH 比普通 MH 对复合材料热稳定性的改善效果略差一点。

3 结 论

- 1) 六角片状氢氧化镁从分散性、与聚丙烯制备复合材料的力学性能测定结果比较，均优于普通氢氧化镁及硬脂酸表面活化氢氧化镁。
- 2) 硬脂酸湿法表面处理氢氧化镁改性的

最佳条件为：硬脂酸用量为 4%，处理温度 85~90 °C，处理时间为 60 min，料浆浓度 10%。

3) 从拉伸强度及断裂伸长率结果比较，4 种氢氧化镁制备复合材料强度顺序：六角片状 > 4% SA 处理 > 6% SA 处理 > 普通型。

4) 从热稳定性测定结果可知，PP/MH 复合物比单一 PP 材料的热稳定性高；六角片状氢氧化镁效果最佳。

参考文献：

- [1] Gui H, Zhang X H, Dong W F, et al. Flame retardant synergism of rubber and Mg(OH)₂ in EVA composites [J]. Polymer, 2007, 48(9): 2537-2541.
- [2] Yan C L, Xue D F, Zou L J, et al. Preparation of magnesium hydroxide nano flowers [J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 282(3-4): 448-454.
- [3] 陈晓浪, 郭少云, 于杰, 等. 氢氧化镁的改性及其填充聚丙烯复合材料的燃烧性能和结晶行为的研究 [J]. 功能材料, 2007, 4(38): 676-679.
- [4] 金永成, 向兰, 金涌. 溶液组成对氢氧化镁水热改性的影响 [J]. 海盐湖与化工, 2004, 31(1): 1-4.
- [5] Xiang L, Jin Y C, Jin Y. Hydrothermal formation of dispersive Mg(OH)₂ particles in NaOH solution [J]. Trans Non-

- ferousMet Soc China 2004 14(2): 371—375
- [6] 李志强, 吴庆流, 向兰, 等. 水热改性条件对制备氢氧化镁阻燃剂中试研究的影响[J]. 化工学报, 2005 56(7): 1349—1354
- [7] 李丽娟. 氢氧化镁阻燃剂关键技术获进展[J]. 盐业与化工, 2007 36(1): 17.
- [8] 吴会军, 向兰, 金永成, 等. 高分散氢氧化镁粉体的制备及其影响因素[J]. 无机材料学报, 2004 19(5): 1181—1185.
- [9] 黄宏海, 田明, 梁文利, 等. 硬脂酸改性 $Mg(OH)_2$ 的机理及对 EVA 性能的影响[J]. 北京化工大学学报, 2006 33(2): 50—54.
- [10] Huang H H Tian M Yang J et al. Stearic acid surface modifying $Mg(OH)_2$ Mechanism and its effect on properties of ethylene vinyl acetate/ $Mg(OH)_2$ composites[J]. Journal of Applied Polymer Science 2007 107(5): 3325—3331
- [11] Gilbert M Petrářsaku P Mathieson J Characterisation of stearate/stearic acid coated fillers[J]. Materials Science and Technology 2006 17(11): 1472—1478
- [12] Gilbert M Sutherland I Guest A Characterization of coated particulate fillers[J]. Journal of Materials Science 2000 35(2): 391—397
- [13] Hesse V Detemple P Geiger J F et al. Low temperature plasma treatment of magnesium stearate [an]gjuB [odgett fillers[J]. The Solid Films 1996 286(1—2): 241—251
- [14] Fekete E Pukanszky B Toth A et al. Surface modification and characterization of particulate mineral fillers[J]. Journal of Colloid and Interface Science 1990 135(1): 200—208.
- [15] 王琛, 严玉蓉. 高分子材料改性技术[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2007: 188—208
- [16] Hsu J P Nacu A Preparation of submicron sized $Mg(OH)_2$ particles through precipitation[J]. Colloids and Surfaces A Physicochem Eng Aspects 2005 262(1—3): 220—231
- [17] Gibert J P Cuesta J M L Bergeet A et al. Study of the degradation of fire retarded PP/PE copolymers using DTA/TGA coupled with FTIR[J]. Polymer Degradation and Stability 2000 67(3): 437—447
- [18] Jaw K S Hsu C K Lee J S The thermal decomposition behaviors of stearic acid paraffin wax and polyvinyl butyral[J]. Thermochimica Acta 2001 (367—368): 165—168
- [19] Wang Z Z Wu G S Hu Y et al. Thermal degradation of magnesium hydroxide and red phosphorus flame retarded polyethylene composites[J]. Polymer Degradation and Stability 2002 77(3): 427—434

Study of the Properties of PP/MH Composites Containing Three Types of Magnesium Hydroxide

JILianmi^{1,2}, LILijuan¹, SUNQiuji¹, CHENDaofu¹, NE Feng¹,
ZENG Zhongmi¹, SONG Fugui¹, LIU Zhiqi¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. College of Chemistry and Biology, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

Abstract Mechanical properties of the PP/MH composites were studied. The structure and morphology of the common hexagonal and stearic acid modified magnesium hydroxide powders were characterized by FTIR, SEM and TG. The results show that the hexagonal and stearic acid modified magnesium hydroxide effectively decrease their surface energies, markedly reduce the influence on the mechanical properties and improve the thermal stability of the PP/MH composites compared with the common magnesium hydroxide. The compatibility of stearic acid which is 4% (by weight) modified magnesium hydroxide with polypropylene is better than that of 6% (by weight) modified magnesium hydroxide. The best condition of stearic acid modified magnesium hydroxide is that the concentration of stearic acid being 4% (by weight), reaction temperature 85—90 °C, reaction time 60 mins and the concentration of slurry 10%.

Key words Magnesium hydroxide; Stearic acid; Polypropylene; Mechanical properties